

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-183032

(43)Date of publication of application : 21.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/50
C01G 45/02

(21)Application number : 05-302655

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 02.12.1993

(72)Inventor : SATO MOTOAKI
YOKOYAMA SEIICHI

(30)Priority

Priority number : 05281133 Priority date : 10.11.1993 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE, AND ITS MANUFACTURE AND APPLICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent an oxidation reduction reaction from occurring between electrolytic manganese dioxide and conductive carbon in a positive mix for the prevention of gassing so as to provide improved preservation of battery performance and an extended discharge duration time by setting low surface potential.

CONSTITUTION: Electrolytic manganese dioxide is manufactured which is characterized in that its surface potential is 150 to 240mV (vs. Hg/HgO (40wt.% KOH)). In a process subsequent to electrolysis, the surface potential is adjusted using a wet method employing a reducing agent, to manufacture the electrolytic manganese dioxide. In another method for manufacturing the electrolytic manganese dioxide, the surface potential is adjusted by manufacture through electrolysis using an electrolyte in which the molar ratio of manganese to sulfuric acid is 1.5 to 100. Further, the electrolytic manganese dioxide is used as positive active material to manufacture a manganese dry battery or alkaline manganese dry battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2806233

[Date of registration] 24.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-183032

(43) 公開日 平成7年(1995)7月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/50

C 0 1 G 45/02

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-302655	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成5年(1993)12月2日	(72) 発明者	佐藤 元昭 宮崎県日向市船場町1番地
(31) 優先権主張番号	特願平5-281133	(72) 発明者	横山 清一 宮崎県東臼杵郡北川町6867の1
(32) 優先日	平5(1993)11月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 電解二酸化マンガン及びその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【構成】表面電位が150～240mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) である事を特徴とする電解二酸化マンガン及びその電解二酸化マンガンを製造する方法において、電解後の工程で、還元剤を用いる湿式法で表面電位を調整することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。又、別の電解二酸化マンガンを製造する方法として、電解液の(マンガン/硫酸)のモル比が1.5～100の電解液を用いて電解製造することにより、表面電位を調整することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。更に、当該電解二酸化マンガンを正極活物質として使用するマンガン乾電池又はアルカリマンガン乾電池。

【効果】本発明の電解二酸化マンガンをマンガン乾電池の正極活物質に使用すると、表面電位が低い為、正極合剤中の電解二酸化マンガンと導電性カーボンとの間で酸化還元反応がおこらず、ガス発生がおこらない。このことにより電池性能の保存性が良くなる、即ち放電持続時間が長くなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面電位が 150～240mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) である事を特徴とする電解二酸化マンガン。

【請求項 2】請求項 1 に記載の電解二酸化マンガンを製造する方法において、電解後の工程で、下記 A 群に記載の物質から選ばれる 1 つ、または複数の物質を用いて、湿式法で表面電位を調整することを特徴とする請求項 1 に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。

A 群

マンガン塩水溶液、亜硫酸水、次の群の官能基 (OH 基、CHO 基及び COOH 基) の内少なくとも 1 つの官能基を有する有する有機化合物

【請求項 3】請求項 1 に記載の電解二酸化マンガンを製造する方法において、電解液の (マンガン/硫酸) のモル比が 1.5～100 の電解液を用いて電解製造することを特徴とする請求項 1 に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 4】請求項 1 に記載の電解二酸化マンガンを正極活物質として使用するマンガン乾電池またはアルカリマンガン乾電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マンガン乾電池またはアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される電解二酸化マンガン及びその製造方法並びにその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、乾電池の水銀ゼロ使用に伴う電池内部抵抗の増加のため、各電池構成材料に品質改善に求められている。

【0003】特に、正極合剤として使用されている二酸化マンガン、又は、導電性カーボン (アセチレンブラック、または、グラファイト) の品質改善が強く要望されている。

【0004】導電剤として使用されているアセチレンブラックは正極合剤の抵抗低減のため、従来よりもさらに微粉化 (約 4000 オングストローム→約 400 オングストローム) したものが使用されるようになった。

【0005】しかしながら、これに伴い、電池の保存性能の低下 (放電性能低下、液漏れ) が問題になってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マンガン乾電池、または、アルカリマンガン乾電池の保存性能を改善する、例えば、放電性能低下及び液漏れを改善する電解二酸化マンガン及びその製造方法を提供することにある、又、その電解二酸化マンガンを正極活物質として使用するマンガン乾電池またはアルカリマンガン乾電池をも提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池の保存性能の低下防止について鋭意検討した結果、電池の正極に用いる電解二酸化マンガンの表面電位を 150～240mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) とすることにより、電池の保存性能が改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明について、以下にさらに詳細に説明する。

10 【0009】

【作用】マンガン乾電池、または、アルカリマンガン乾電池の保存劣化 (放電性能低下、液漏れ) の原因は、正極合剤中の電解二酸化マンガンと導電性カーボン (アセチレンブラック、または、グラファイト) が酸化還元反応することによる。

【0010】即ち、酸化還元反応により、電解二酸化マンガンが還元され酸化度が低下して、放電性能が低下すると同時に、導電性カーボンが酸化されて CO₂ ガスの発生が起り、このガス発生による電池の膨脹により液漏れが起る。

20

【0011】このような現象に着目し、CO₂ ガス発生量と電解二酸化マンガンの表面電位との関係について検討を行った結果、電解二酸化マンガンの表面電位が高いほど CO₂ ガス発生量が多く、表面電位が低いほど CO₂ ガス発生量が少ないという相関性があり、電解二酸化マンガンの表面電位が 240mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) 以下の場合、実質的に、CO₂ ガスの発生量が無視しうることを見出した。

30

【0012】一方、電解二酸化マンガンの表面電位は、放電容量の尺度の一つである酸化度と関係があり、電位が低すぎると放電性能も低下する傾向にある。実質的に、放電性能を低下させない電解二酸化マンガンの表面電位の下限は、150mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) である。

【0013】このような理由から、放電性能の低下を伴わずに保存劣化を防止する電解二酸化マンガンの表面電位の範囲は、150～240mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) の範囲であり、さらに 180～230mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) の範囲が特に好ましい。

40

【0014】ところが、通常の電解二酸化マンガンの表面電位の範囲は、240～270mV (v s. Hg/HgO (40wt% KOH)) であるため、表面電位を低下させる必要がある。

【0015】本発明者らは、このような事情に鑑み、電解二酸化マンガンの表面電位を低下させる方法についてさらに詳細に検討を行った結果、電解により電解二酸化マンガンを得た後の工程で、マンガン塩水溶液、亜硫酸水、OH 基を有する有機化合物、CHO 基を有する有機化合物、COOH 基を有する有機化合物のうち 1 種類、

または、複数の物質で湿式処理することにより、上記課題を解決できることを見出した。

【0016】OH基を有する有機化合物としては、エチルアルコールなどのアルコール類、CHO基を有する有機化合物としては、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、COOH基を有する有機化合物としてはシュウ酸などの有機酸類などがあげられ、また、多糖類のようにこれらの官能基を複数有しているものであっても良い。

【0017】これら以外の還元剤、例えばホウ化水素ナトリウムの様な強い還元剤を使用すると、表面電位のみならず電解二酸化マンガンのバルクの酸化度も低下して、放電性能が劣化するため好ましくない。

【0018】また、一般に、二酸化マンガンは加熱処理により酸化度の低下を伴わずに電位が低下することが知られているが、この場合、放電性能に重要な電解二酸化マンガンの結晶水、吸着水が失われるため十分な放電特性を示さない。

【0019】同様な理由で、乾式処理（還元性ガスによる方法）でも十分な特性が得られていない。

【0020】更に、本発明者らは、別の電解二酸化マンガンの表面電位を低下させる方法として、電解二酸化マンガンの電解製造工程において電解液の（マンガン／硫酸）のモル比を1.5～100に調製すれば電解二酸化マンガンの表面電位を低下させることが可能であることを見出した。

【0021】一般の電解二酸化マンガンの製造条件は、次の表1のとうりである。

【0022】

【表1】

マンガン濃度	0.2～1.5mol/リットル
硫酸濃度	0.2～0.8mol/リットル
浴 温	90～100℃
電流密度	50～100A/dm ²
電 極	陽極：チタン又はカーボン
	陰極：カーボン

【0023】本発明者等は、この電解液の（マンガン／硫酸）のモル比に注目し、電解液の（マンガン／硫酸）モル比を高くする（1.5～100）ことにより、表面電位の低い二酸化マンガンを製造できることを見出した。（通常の電解二酸化マンガン製造における電解液の（マンガン／硫酸）のモル比は、一般に0.5～1.5程度である。）この電解時における電流密度は50～100A/dm²の範囲が好ましく、電解温度は90～100℃の範囲が好ましい。

【0024】以下の実施例により本発明を具体的に示すが、この実施例により本発明は何等限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

実施例1

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブロック100kgを200リットルの水に浸漬し、MnO₂重量に対しMn重量が1wt%（1kg）になるように硫酸マンガンを追加した。更に、95℃、24時間、加熱処理を施した後、電解二酸化マンガンに常法の製品処理を施して表面電位の低い（220mV vs. Hg/HgO（40wt% KOH））電解二酸化マンガンを得た。また、この二酸化マンガンを実験物質として図1に示すマンガン乾電池を試作した。この乾電池を45℃で1ヶ月間放置し、放置後の放電持続時間を測定した結果は、表1に示すとおりであり、後で示す比較例の電解二酸化マンガンよりも放電持続時間が12%程度長くなった。

【0026】

【表2】

試料	還元剤	処理後の形態	表面電位* (mV)	放電持続時間 の相対値** (%)
実施例1	マンガン	ブロック	220	112
実施例2	マンガン	粉状	200	109
実施例3	亜硫酸水	粉状	200	110
実施例4	エチルアルコール	粉状	200	108
実施例5	7-ヒドロキシフルオレン	粉状	200	111
実施例6	シュウ酸	粉状	200	107
比較例1	なし	ブロック	250	100

* 表面電位: mV (vs. Hg/HgO (40wt% KOH液))

** 放電持続時間相対値: 45℃, 1ヶ月放置後のマンガン乾電池の2オーム
連続放電試験において、0.9V迄達する放電時間の相対値
(比較例1の放電時間を100とする。)

【0027】なお、正極活物質に用いた二酸化マンガ
とアセチレンブラックの配合重量比は6:1とし、電池
内の正極活物質の重量を一定とした。

【0028】実施例2

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブ
ロックを約20μm迄粉碎し、100kgの粉状電解二
酸化マンガンを得た。これに200リットルの水を加
えてスラリーとし、更に、MnO₂重量に対しMn重
量が0.5wt% (500g) になるように硫酸マンガン
を添加した。更に、60℃、1時間、加熱処理を施
した後、電解二酸化マンガんに常法の製品処理を
施して表面電位の低い(200mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電解二酸化マンガ
ンを得た。

【0029】また、実施例1と同様な方法により電池
試験を行った。

【0030】表2に示されている様に、後で示す比
較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が9%程
度長くなった。

【0031】実施例3

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブ
ロックを約20μm迄粉碎し、100kgの粉状電解二
酸化マンガンを得た。これに200リットルの水を加
えてスラリ

ーとし、更に、MnO₂重量に対しSO₂重量が0.5
wt% (500g) になるように亜硫酸水を添加した。更
に、60℃、1時間、加熱処理を施した後、電解二
酸化マンガんに常法の製品処理を施して表面電位
の低い(200mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電
解二酸化マンガンを得た。

【0032】また、実施例1と同様な方法により電池
試験を行った。

【0033】表2に示されている様に、後で示す比
較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が10%程
度長くなった。

【0034】実施例4

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブ
ロックを約20μm迄粉碎し、100kgの粉状電解二
酸化マンガンを得た。これに200リットルの水を加
えてスラリーとし、更に、MnO₂重量に対しエチル
アルコール重量が2.0wt% (2kg) になるようにエ
チルアルコールを添加した。

【0035】更に、40℃、1時間、加熱処理を施
した後、電解二酸化マンガんに常法の製品処理を
施して表面電位の低い(200mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電
解二酸化マンガンを得た。

【0036】また、実施例1と同様な方法により電池試験を行った。

【0037】表2に示されている様に、後で示す比較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が8%程度長くなった。

【0038】実施例5

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブロックを約20 μ m迄粉碎し、100kgの粉状電解二酸化マンガンを得た。これに200リットルの水を加えてスラリーとし、更に、MnO₂重量に対しアセトアルデヒド重量が0.2wt% (200g) になるようにアセトアルデヒドを添加した。

【0039】更に、40℃、1時間、加熱処理を施した後、電解二酸化マンガンの常法の製品処理を施して表面電位の低い(200mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電解二酸化マンガンを得た。

【0040】また、実施例1と同様な方法により電池試験を行った。

【0041】表2に示されている様に、後で示す比較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が11%程度長くなった。

【0042】実施例6

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブロックを約20 μ m迄粉碎し、100kgの粉状電解二酸化マンガンを得た。これに200リットルの水を加えてスラリーとし、更に、MnO₂重量に対しシュウ酸重量が0.5wt% (500g) になるようにシュウ酸を添加した。

【0043】更に、40℃、1時間、加熱処理を施した後、電解二酸化マンガンの常法の製品処理を施して表面電位の低い(200mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電解二酸化マンガンを得た。

* t % KOH)) 電解二酸化マンガンを得た。

【0044】また、実施例1と同様な方法により電池試験を行った。

【0045】表2に示されている様に、後で示す比較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が7%程度長くなった。

【0046】比較例1

常法の電解で得られた電解二酸化マンガンのブロック100kgを200リットルの水に浸漬し、常法の製品処理を施して表面電位の高い(250mV vs. Hg/HgO (40wt% KOH)) 電解二酸化マンガンを得た。

【0047】また、実施例1と同様な方法により電池試験を行った。

【0048】実施例7

(Mn/硫酸) のモル比が5になるように、マンガンの濃度が1.0mol/リットル、硫酸濃度が0.2mol/リットルである電解液を調製し、この電解液を加温可能な内容積20リットルの電解槽に張り込んだ。陽極にチタン板、陰極にカーボン板を使用して、電流密度=60A/m²、温度=95 \pm 1℃で電解を実施した。

【0049】10日間電解した後、剥離し常法の後処理を行い、得られた二酸化マンガンの表面電位を測定した。又、この二酸化マンガンを正極活物質として図1に示すマンガンドライ電池を試作した。この試作したマンガンドライ電池を45℃で1ヶ月間放置し、放置後の放電持続時間を測定した。表面電位および放電持続時間の測定結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

試料	Mn/H ₂ SO ₄ (mol/mol)	(Mn/H ₂ SO ₄) (モル比)	表面電位* (mV)	放電持続時間の相対値** (%)
実施例7	1/0.2	5.0	200	109
実施例8	0.5/0.2	2.5	215	110
比較例2	0.5/0.5	1.0	270	100

* 表面電位: mV (vs. Hg/HgO (40wt% KOH液))

** 放電持続時間相対値: 45℃、1ヶ月放置後のマンガンドライ電池の2オーム

連続放電試験において、0.9V迄達する放電時間の相対値

(比較例1の放電時間を100とする。)

【0051】表3に示されている様に、後で示す比較例の電解二酸化マンガンの放電持続時間が9%程度長

くなった。

【0052】実施例 8

(Mn/硫酸) のモル比が 2.5 になるように、マンガン濃度が 0.5 mol/リットル、硫酸濃度が 0.2 mol/リットルである電解液を調製し、実施例 1 と同じ電解条件で電解を実施した。

【0053】実施例 1 と同じ方法で表面電位及び放電持続時間を測定し、その測定結果を表 3 に示す。

【0054】表 3 に示されている様に、後で示す比較例の電解二酸化マンガンよりも放電持続時間が 10% 程度長くなった。

【0055】比較例 2

(Mn/硫酸) のモル比が 1.0 になるように、マンガン濃度が 0.5 mol/リットル、硫酸濃度が 0.5 mol/リットルである電解液を調製し、実施例 1 と同じ電解条件で電解を実施した。

【0056】実施例 1 と同じ方法で表面電位及び放電持続時間を測定し、その測定結果を表 3 に示す。

【0057】

【発明の効果】本発明の電解二酸化マンガンをマンガン乾電池の正極活物質に使用すると、表面電位が低い為、正極合剤中の電解二酸化マンガンと導電性カーボンとの間で酸化還元反応がおこらず、ガス発生がおこらない。このことにより電池性能の保存性が良くなる、即ち放電持続時間が長くなる。

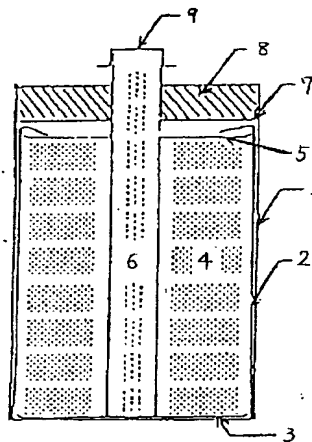
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1～8 及び比較例 1～2 の電池性能評価用乾電池の断面図

【符号の説明】

- 1 亜鉛缶 (負極)
- 2 セパレーター
- 3 底紙
- 4 正極
- 5 上紙
- 6 炭素棒
- 7 上蓋
- 8 封口剤
- 9 正極キャップ

【図 1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)1月10日

【公開番号】特開平7-183032

【公開日】平成7年(1995)7月21日

【年通号数】公開特許公報7-1831

【出願番号】特願平5-302655

【国際特許分類第6版】

H01M 4/50

C01G 45/02

【F I】

H01M 4/50 8520-4K

C01G 45/02 9261-4G

【手続補正書】

【提出日】平成7年11月16日

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】電解二酸化マンガン及びその製造方法

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面電位が150～240mV(v s. Hg/HgO(40wt% KOH))である事を特徴とする電解二酸化マンガン。

【請求項2】請求項1に記載の電解二酸化マンガンを製造する方法において、電解後の工程で、下記A群に記載の物質から選ばれる1つ、または複数の物質を用いて、湿式法で表面電位を調整することを特徴とする請求項1に記載の電解二酸化マンガンの製造方法。

A群

マンガン塩水溶液、亜硫酸水、次の群の官能基(OH基、CHO基及びCOOH基)の内少なくとも1つの官能基を有する有機化合物

【請求項3】請求項1に記載の電解二酸化マンガンを製造する方法において、電解液の(マンガン/硫酸)のモル比が1.5～100の電解液を用いて電解製造することを特徴とする請求項1に記載の電解二酸化マンガンの

製造方法。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マンガン乾電池またはアルカリマンガン乾電池の正極活物質として使用される電解二酸化マンガン及びその製造方法に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マンガン乾電池、または、アルカリマンガン乾電池の保存性能を改善する、例えば、放電性能低下及び液漏れを改善する電解二酸化マンガン及びその製造方法を提供することにある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【表1】

マンガン濃度	0.2～1.5mol／リットル
硫酸濃度	0.2～0.8mol／リットル
浴 温	90～100℃
電流密度	50～100A／ <u>m</u> ²
電極	陽極：チタン又はカーボン
	陰極：カーボン

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】本発明者等は、この電解液の（マンガン／硫酸）のモル比に注目し、電解液の（マンガン／硫酸）

モル比を高くする（1.5～100）ことにより、表面電位の低い二酸化マンガンを製造できることを見出した。（通常の電解二酸化マンガン製造における電解液の（マンガン／硫酸）のモル比は、一般に0.5～1.5程度である。）この電解時における電流密度は50～100A／m²の範囲が好ましく、電解温度は90～100℃の範囲が好ましい。